Ueber Derivate

des

Phenacyl- und des Diphenacyl-acetessigaethers.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

August Hoermann

aus Erlangen.

ERLANGEN 1891.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

Ueber Derivate

des

Phenacyl- und des Diphenacyl-acetessigaethers.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

August Hoermann

aus Erlangen.

ERLANGEN 1891.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

Nachstehende Arbeit wurde im kgl. Universitäts-Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Otto Fischer ausgeführt.

Möge es mir an dieser Stelle gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Otto Fischer, für das während meiner Studienzeit mir entgegengebrachte Interesse, sowie meinem sehr verehrten Freunde und Lehrer, Herrn Privatdozent Dr. C. Paal, auf dessen Anregung diese Arbeit entstanden, für seinen liebenswürdigen Beistand mit Rath und That meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Erlangen, S.-S. 1889.

Ueber Derivate des Phenacyl- und des Diphenacyl-acetessigaethers.

Bekanntlich bilden die gewöhnlichen Aether der aromatischen wie der Fett-Reihe vollständig neutral reagirende Körper.

Anders ist das Verhalten der Aether der Acetylessigsäure, der Malonsäure und der Benzoylessigsäure, in welchen ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom enthalten ist, das dann weiter mit Halogenverbindungen in Wechselwirkung treten kann. Es zeigt sich also, dass diese Verbindungen einen ausgesprochenen Säurecharakter besitzen.

Lässt man auf die Aether und ihre Substitutionsprodukte verdünntes Alkali einwirken, so zerfallen sie unter Bildung von Ketonen und Säuren. Diese Reaktion des Acetessigaethers sowie des Benzoylessigaethers und Malonsäureaethers hat zu vielen interessanten Synthesen Veranlassung gegeben, von denen insbesondere die der 1,4-Diketone und γ-Ketonsäuren, soweit sie mit dem Acetessigaether in Beziehung zu nachstehender Arbeit stehen, betrachtet werden mögen.

Die Synthese solcher γ-Diketone wurde bewerkstelligt durch Einwirkung von halogensubstituirten Ketonen auf Natrium-Verbindungen des Acet- und Benzoylessigaethers.

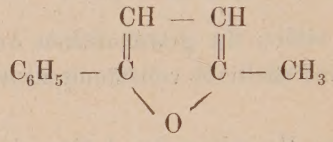
Das erste Doppelketon, Acetophenonaceton (Phenacylaceton)[1])

[1]) Ber. XVI, 25.

$C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CO CH_3$

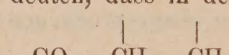
wurde von Paal[1]) durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Natracetessigaether, nachfolgende Verseifung und Kohlensäureabspaltung erhalten. Es zeigt in hohem Grade die Eigenschaft, unter Wasserabspaltung ringförmige Verbindungen zu liefern.

Behandelt man es mit wasserentziehenden Mitteln, so geht es in Phenylmethylfurfuran über:



Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff, bezw. Ammoniak entstehen die entsprechenden Thiophen-, resp. Pyrrolderivate.

Der Vorgang erwähnter Furfuranbildung ist wohl in der Weise[2]) zu deuten, dass in der Gruppe



durch Umlagerung die Bildung einer labilen, zwei Hydroxyl-Gruppen enthaltenden Form stattfindet und durch Wasserabspaltung der fünfgliedrige Ring (Furfuranring) entsteht.

Als zweites Diketon stellte Paal[3]) das Acetonylaceton $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$ dar. Dasselbe entsteht aus dem von Weltner[4]) erhaltenen Acetonylacetessigaether (durch Einwirkung von Monochloraceton auf Natracetessigaether) und durch Erhitzen der Pyrotritarsäure mit Wasser auf höhere Temperatur.

---

1) Ber. XVI, 2865.
2) Ber. XVIII, 367.
3) Ber. XVIII, 58.
4) Ber. XVII, 66.

Auch dieses Diketon reagirt wie das erst erwähnte Phenacylaceton, indem daraus Dimethylfurfuran, -thiophen und -pyrrol entstehen.

Ausser den γ-Diketonen findet auch bei deren Carbonsäuren und Carbonsäureaethern die fünfgliedrige Ringbildung statt.

So liefert der Acetonylacetessigaether[1]) unter Verseifung und Wasserabspaltung die Dimethylfurfurancarbonsäure. Der Acetophenonacetessigaether verhält sich nach Paal's Untersuchungen in gleicher Weise; es entsteht aus demselben Phenylmethylfurfurancarbonsäure.

Ebenso liefern beide Aether mit Ammoniak und primären Aminen Pyrrolcarbonsäureaether, die durch Verseifung in die Säuren und durch Kohlensäureabspaltung in die freien Pyrrole umgewandelt werden können.

Paal[2]) und Lederer, und Paal[3]) und Schneider stellten auf diesem Wege zahlreiche Pyrrol-Abkömmlinge dar. Paal[4]) und Kapff erhielten durch Verseifung des Phenacylbenzoylessigaethers das Diphenacyl.

Aus dieser Verbindung und ihren Derivaten wurden je nach den Reactionsbedingungen Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolkörper dargestellt.

Auch auf anderem Wege sind in der aromatischen Reihe einige γ-Diketone dargestellt worden.

Nölting[5]) und Kohn und später Klaus[6]) erhielten mit Hilfe der Friedel-Krafts'schen Methode aus Suc-

---

1) Ber. XVII, 2756.
2) Ber. XVIII, 2591.
3) Ber. XIX, 3156.
4) Ber. XXI, 1485, 3053.
5) Ber. XIX, 146.
6) Ber. XX, 1374.

cinylchlorid und den Benzol-Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Hylol) γ- odr 1,4-Ketone.

Hollemann[1]) stellte aus dem β-Nitrocymol ein p-Ditoluylaethan dar, welches er in die entsprechenden Furfuran-, Pyrrol- und Thiophenderivate überführte. Ebenso erhielt er bei Einwirkung von Salpetersäure auf Acetophenon das Dibenzoylaethan[2]), identisch mit dem schon erwähnten Diphenacyl.

Auch die Klaus'schen[3]) Diketone mögen hier Erwähnung finden:

Das Dibenzoylaethan („Diphenylaethylendiketon"), das Dixyloylaethan („Di-m-xylylaethylendiketon und Di-p-xylylaethylendiketon"), das Ditoluylaethan („p-Ditolylaethylendiketon") und das Dipseudocumylaethan.

Paal[4]) hält es für wahrscheinlich, dass alle Körper, welche den Atomcomplex

$$-CO-\underset{|}{CH}-\underset{|}{CH}-CO-$$

enthalten, bei geeigneter Behandlung in Furfuranderivate übergehen.

Baeyer[5]) und Perkin j. erhielten aus dem dem Diacetbernsteinsäureaether analog zusammengesetzten Dibenzoylbernsteinsäureaether eine Säure, welche sie als Monolacton der Dibenzoylbernsteinsäure deuteten. Knorr trat dieser Anschauung entgegen. Nach seiner Ansicht ist dieselbe als ein Diphenylfurfuranderivat aufzufassen.

---

1) Recueil des travaux chim. VI, 60.
2) Ber. XX, 3359.
3) Ber. XX, 1374.
4) Ber. XVII, 2756.
5) Ber. XVII, 59.

Zu erwähnen ist ferner, dass Gabriel[1]) und Baumann[2]) die von ersterem Forscher aufgefundene Aethylendibenzoyl-o-carbonsäure

$$C_6H_4 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . C_6H_4$$
$$\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\quad COOH \qquad\qquad\qquad\quad COOH$$

durch Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen in Pyrrolderivate übergeführt haben.

Dass die γ-Ketonsäuren (mit dem Atomcomplex $-CO-CH-CH-CO-$) in Oxythiophen, resp. Thiophenderivate übergehen, hat Paal[3]) nachgewiesen.

Zu demselben Resultate gelangten Volhard[4]) und Erdmann bei ihrer Untersuchung der Säuren der Bernsteinsäure-Reihe.

Ausserdem ist auch die Ringschliessung bei solchen Körpern möglich, welche die Atomgruppe $-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(CH)-$ enthalten.

Unter Wasserabspaltung bildet sich

$$HC-CH$$
$$\quad \| \quad \|$$
$$-C \quad C- + 3H_2O$$
$$\quad \diagdown \diagup$$
$$\quad O$$

Als Belege mögen dienen die Synthese des Thiophens aus Erythrit von Paal[5]) und Tafel, die der Furfuran-, Pyrrol- und Thiophencarbonsäure aus Schleimsäure (letztere[6] Synthese von Paal und Tafel) und schliesslich die

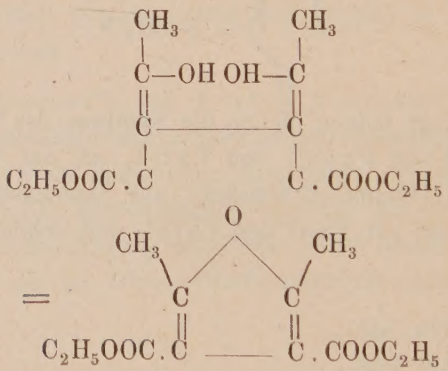
---

1) Ber. XIX, 840.
2) Ber. XX, 1486.
3) Ber. XIX, 553.
4) Ber. XVIII, 454.
5) Ber. XVIII, 688.
6) Ber. XVIII, 456.

der Furfuran- und Thiophen-dicarbonsäure aus Isozuckersäure von Tiemann[1]) und Haarmann.

Die aus Acetonylacetessigaether dargestellte Dimethylfurfurancarbonsäure ist, wie Paal[2]) gezeigt hat, identisch mit der Pyrotritarsäure[3]), welch' letztere von Wislicenus und Stadnicky entdeckt und auf anderen Wegen von Böttinger (der sie Uvinsäure nannte) und Harrow dargestellt worden ist. Ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, Phenylhydrazin und Hydroxylamin sowie gegen reducirende Mittel[4]) dürfte ihre Identität mit der Dimethylfurfurancarbonsäure[5]) bestätigen.

Gleichzeitig mit Paal wurden von Knorr[6]) analoge Versuche am Diacetbernsteinsäureaether ausgeführt. Durch Wasserabspaltung entsteht eine Dimethylfurfurandicarbonsäure, welche sich mit der Carbopyrotritarsäure identisch zeigt. Auch hier ist bei Addition und Abspaltung von Wasser die Ueberführung in eine labile Form (wie im vorstehenden bereits erwähnt) anzunehmen, aus der durch Wasserabspaltung zwischen den beiden Hydroxylgruppen ein Furfuranderivat entsteht:



Ebenso gelang es Knorr, durch Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf den Diacetbernsteinsäure-

1) Ber. XIX, 1257. 2) Ber. XVII, 2759. 3) Ann. 201, 141. 4) Ann. 172, 239. 5) Ann. 146, 306. 6) Ber. XVII, 2863.

aether zu Pyrrolderivaten zu gelangen. Der dabei erhaltene Dimethylpyrroldicarbonsäureaether ist isomer mit dem von ihm früher durch Reduction des Isonitroso-β-imidobuttersäureesters gewonnenen Dimethylpyrroldicarbonsäureaether.

Kurze Zeit, nachdem Paal und Knorr ihre Synthesen der Carbopyrotritarsäure und Pyrotritarsäure ausgeführt, gelangte Fittig[1]) auf einem andern Wege ebenfalls zur Synthese der Pyrotritarsäure und anderer analog constituirter Körper. Bei der Einwirkung von Bernsteinsäure, resp. deren Natrium-Salz, auf Acetessigaether entsteht nach folgender Gleichung ein Säureester, der durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung eine Säure liefert, die sich mit der Pyrotritarsäure identisch erwies:

I.

$$\begin{array}{ccc} C_2H_5OOC-CH_2 & & CH_2-COOH \\ | & + & | \\ CH_3-CO & & CO-COOH \end{array} =$$

$$\begin{array}{c} CH_3-C(OH)-CH-COOH \\ | \quad\quad | \\ C_2H_5OOC-CH_2 \quad CH_2-COOH \end{array}$$

II.

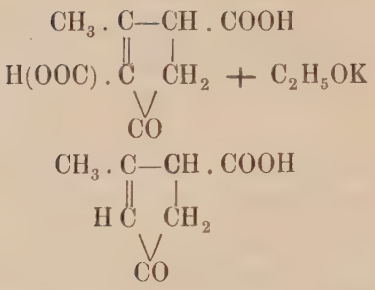
$$\begin{array}{c} CH_3-C(OH)-CH-COOH \\ | \quad\quad | \\ C_2H_5OOC-CH_2 \quad CH_2-COOH \end{array} =$$

$$\begin{array}{c} CH_3 . C-CH . COOH \\ \| \quad | \\ C_2H_5OOC . C \quad CH_2 \\ \diagdown\!\diagup \\ CO \end{array} + 2H_2O$$

$$\begin{array}{c} CH_3 . C-CH . COOH \\ \| \quad | \\ C_2H_5OOC . C \quad CH_2 \\ \diagdown\!\diagup \\ CO \end{array} + KOH =$$

1) Ber. XVIII, 2526.

III.

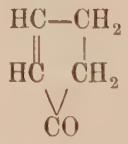


Fittig nennt seine Dicarbonsäure, $C_8H_8O_5$, Methronsäure[1])[2]) (= Methyltetrylondicarbonsäure). Dieselbe ist der Carbopyrotritarsäure isomer, aber nicht identisch. Wie schon erwähnt, entsteht aus ihr durch Kohlensäureabspaltung Pyrotritarsäure.

Die Frage, ob die Reaktion, der die Methronsäure ihre Entstehung verdankt, in derselben Weise zwischen anderen β-Ketonsäureaethern und zweibasischen Säuren vor sich geht, wurde von Dietzel[3]) entschieden. Bei Einwirkung von Brenzweinsäure auf Acetessigaether erhielt er den sauren Methylester der Methylmethronsäure $C_7H_8O < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$.

Durch Kohlensäureabspaltung entsteht die der Uvinsäure homologe Methyluvinsäure, aus welcher durch weitere Kohlensäureabspaltung Dimethylketopenten resultirt.

Fittig[4]) nennt den fünfgliedrigen Ring, den er früher als Tetrylon — aus Tetrylenketon — bezeichnete, mit Zincke Ketopenten.

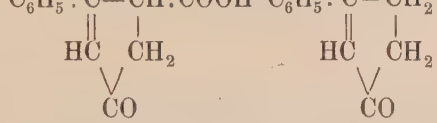


1) Ber. XVIII, 3410.
2) Ann. 250, 168.
3) Ann. 250, 195.
4) Ber. XXI, 2721.

Ebenso wie Dietzel's Reaktionsprodukt verhält sich die von Fittig und Schloesser aus Benzoylessigaether und Bernsteinsäure dargestellte Phenythronsäure[1])[2])

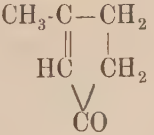
$$C_{11}H_8O < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$$

Gleich der Methronsäure und der homologen Methylmethronsäure zerfällt sie beim Erhitzen in Kohlensäure und zwei Körper: eine einbasische, der Pyrotritarsäure entsprechende Säure $C_{12}H_{10}O_3$, Phenuvinsäure, und einen neutralen Körper, welch' letzterer sich als identisch mit dem von Paal erhaltenen Methylphenylfurfuran erwies. Nach den ebengenannten Forschern kommen den beiden Körpern nachstehende Formeln zu:



Wie bereits vorstehend kurz erwähnt, betrachtet Fittig die Reaktionsprodukte der β-Ketonsäureester und der zweibasischen Säuren entgegen den von Knorr und Paal aufgestellten Formeln als ungesättigte Ketonsäuren, die durch Aldolcondensation und Wasserabspaltung entstehen.

Die durch Kohlensäureabspaltung aus Uvinsäure von Paal dargestellte neutrale Verbindung, welche er für Dimethylfurfuran hält, bezeichnet Fittig als Methylketopenten



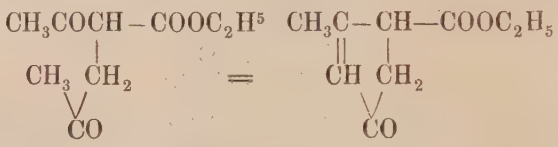
Aehnlich wie Salzsäure auf zwei Mol. Aceton unter Bildung von Mesityloxyd einwirkt, so wird nach Fittig

---

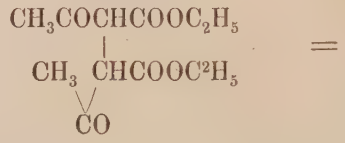
1) Ber. XXI, 2134.

2) Ann. 250, 216.

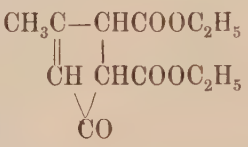
der Acetonylacetessigaether durch Einwirkung von Salzsäure zu Uvinsäureester



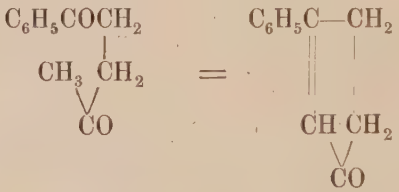
Der Diacetbernsteinsäureaether



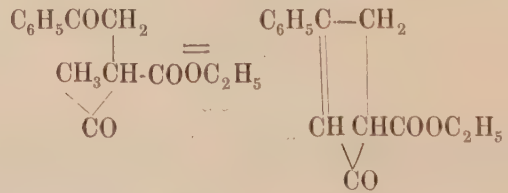
zu Carbuvinsäureester



Acetophenonaceton zu Phenylketopenten



Acetophenonacetessigaether zu dem Ester der von Paal als Phenylmethylfurfurancarbonsäure beschriebenen Säure condensirt:

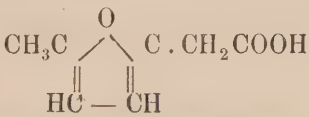


Fittig gibt zu, dass das allgemeine chemische Verhalten dieser Verbindungen, besonders das indifferente Verhalten gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin mehr

zu Gunsten der von Paal und Knorr aufgestellten Formeln sprechen. Doch führt er auch dagegen eine Anzahl Ketone und Ketonähnlicher Körper an, die das gleiche indifferente[1]) Verhalten zeigen; ferner deutet er den leichten Uebergang der neutralen Verbindungen in Diketone (nach Serda geht die Uvinsäure durch blosses Kochen mit verd. Säuren in Acetonylaceton über) sowie den Umstand, dass Ammoniak selbst bei 180° nicht darauf einwirkt, während das Acetonylaceton leicht in ein Pyrrolderivat übergeht, wenig zu Gunsten der Furfuran-Formeln.

Dazu kommt die von Polonowsky dargestellte Sylvancarbonessigsäure und Sylvanessigsäure, in welchen Fittig eine Stütze für seine Erklärungsweise (Tetrylonformel) erblickt. Die Identät dieser Säuren mit der Methronsäure, resp. Pyrotritarsäure ist durch Fittig[2]) und Hantzsch festgestellt worden.

Polonowsky[3]) stellte durch Condensation von Glyoxal und Acetessigaether Sylvancarbonessigsäure (Methylfurfurancarbonessigsäure) dar. Durch Erhitzen dieser Dicarbonsäure entsteht Sylvanessigsäure:



Aus dem ganzen Verhalten der beiden Säuren gegen conc. Alkalien, Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Essigsäureanhydrid und Phosphorperchlorid schliesst Polonowsky, dass in den beiden Verbindungen ein aetherartig gebundenes Sauerstoffatom, also ein Furfuran-Ring vorhanden sei. Noch möge erwähnt sein, dass beide Säuren unfähig sind, mit Wasserstoff und Brom Additionsprodukte zu liefern.

1) Ber. XVII, 2774; XIX, 3144; Ber. XVI, 1563; XX, 974.
2) Ber. XXI, 3189.
3) Ann. 246, I.

Während die Fittig'sche Synthese in glatter Weise die Bildung dieser Säuren als Ketopentenderivate erklärt, stehen doch eine Reihe von Erfahrungen dieser Ansicht gegenüber, die mit ihr unverträglich sind.

Man kennt allerdings die Furfuranderivate im grossen und ganzen noch zu wenig, als dass weit gehende Analogieschlüsse erlaubt wären. Aber immerhin gibt es einige Eigenschaften — allerdings meist negativer Natur — die mehr oder minder als Erkennungsmerkmale aufgefasst werden können.

Es ist dies das Verhalten dieser Körper gegen conc. Mineralsäuren, wobei besonders die einfach constituirten Furfurane der aliphatischen Reihe Verharzung erleiden. Ferner zeigt der Furfuran-Ring, in welchem ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom enthalten ist, eine vollkommene Indifferenz gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Endlich destilliren die Furfurane unzersetzt über Natrium.

Ausserdem wurde bei der Brenzschleimsäure von Toennies[1]) beobachtet, dass dieselbe entsprechend ihrem Gehalt an zwei Doppelbindungen vier Atome Brom zu addiren vermag, welche beim Erwärmen ziemlich leicht wieder abgegeben werden.

Diese Kennzeichen tragen auch die von Paal und Knorr erhaltenen Verbindungen. Der Charakter von Ketopenten-Derivaten, welchen sie nach der Fittig'schen Anschauung haben müssten, ist niemals und in keiner Weise bemerkbar geworden.

Das von Paal durch Reduction (in alkoholischer Lösung mit Natrium) von Phenylmethylfurfuran erhaltene Tetrahydrophenylmethylfurfuran wurde wiederholt über Natrium destillirt, ohne dass dabei eine Reaktion beobachtet werden konnte.

1) Ber. XI, 1086.

Aehnlich der Brenzschleimsäure liefert die Pyrotritarsäure, wie Paal[1]) und Dietrich gezeigt haben, bei Einwirkung von Bromdampf eine wohlcharakterisirte Brom-Verbindung, $C_7H_4Br_4O_3$, die Tetrabrompyrotritarsäure, die mittelst Natriumamalgam leicht und fast quantitativ in Pyrotritarsäure übergeführt wird, was durch die Analyse vollends bestätigt wird. Die Bildungsgleichung wäre demnach:

$$C_6H_7O \,.\, COOH + 4\,Br_2 = C_6H_3Br_4O \,.\, COOH + 4\,BrH.$$

Trägt man diese Tetrabrompyrotritarsäure in gut getrocknetes Brom ein, so scheidet sich als Additionsprodukt eine weitere Brom-Verbindung aus, das Tetrabrompyrotritarsäuretetrabromid $C_7H_4Br_8O_3$, das bei Behandlung mit Natriumamalgam ebenfalls in guter Ausbeute Pyrotritarsäure liefert.

Die leichte Ueberführbarkeit des Tetrabromids in Pyrotritarsäure dürfte darnach mehr für die von Paal angenommene Furfuranformel sprechen.

Dazu erschien vor kurzer Zeit eine Arbeit von L. Knorr[2]), welche ebenfalls Versuche zum Gegenstand hat, die zur endgültigen Entscheidung der Frage, ob Ketopenten oder Furfuran, beitragen sollen.

Ist die Carbopyrotritarsäure eine Dimethylfurfurandicarbonsäure, so können sich von ihr nur eine Methylestersäure und nur eine Pyrotritarsäure ableiten.

Nach Fittig ist sie dagegen eine Methyltetrylondicarbonsäure. Es müssen demnach theoretisch aus ihr zwei isomere Estersäuren und durch Kohlensäureaustritt zwei isomere Pyrotritarsäuren entstehen können.

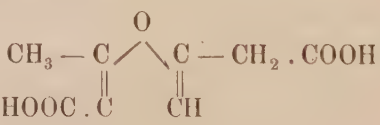
Letztere Annahmen ist hinfällig geworden durch Knorr's Versuche in dieser Richtung:

1) Ber. XX, 1077.
2) Ber. XXII, 146.

Aus dem Carbopyrotritarsäureaethylmethylester erhielt er durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung ein Gemenge von Monocarbonsäuremethylester und Monocarbonsäureaethylester. Beide verseift ergaben ein und dieselbe Pyrotritarsäure, entsprechend der symmetrischen Furfuranformel, während nach Fittig's Formel zwei isomere Säuren entstehen mussten. Ferner stellten Knorr und Cavallo aus dem Carbopyrotritarsäurediaethylester durch Verseifung die Aethylestersäure dar, ebenso aus dem Carbopyrotritarsäuredimethylester die Methylestersäure. Beide Verbindungen liefern bei der Destillation über Silbercarbonat die entsprechenden Ester der Pyrotritarsäure.

Durch Behandlung der Silbersalze mit Jodmethyl, resp. Jodaethyl konnten beide Estersäuren in ein und denselben Methylaethyldoppelester übergeführt werden, während nach Fittig die Entstehung zweier isomerer Doppelester zu erwarten war.

Damit dürfte die Anschauung über die Carbopyrotritarsäure als Dimethylfurfurandicarbonsäure eine Bestätigung gefunden haben. Ferner ist darnach die isomere Methronsäure (Pyrotritarcarbonsäure) nach der von Hantzsch und Polonowsky befürworteten Formel als Methylfurfurancarbonessigsäure zu deuten:



Experimenteller Theil.

Auf Veranlassung des Herrn Dr. Paal habe ich versucht, einige weitere Beiträge zu liefern zum Studium der Derivate des Phenacylacetessigesters mit besonderer Berücksichtigung der Methylphenylfurfuran-Abkömmlinge.

Ausserdem habe ich es unternommen, ein Nebenprodukt, welches bei der Darstellung von Acetophenonacetessigaether

entstanden, eingehend zu untersuchen. Es hat sich herausgestellt, dass dieses Nebenprodukt, das in nicht allzureichlicher Quantität erhalten wurde, ein Gemenge zweier Körper ist. Die Untersuchung dieses Gemenges ergab, dass der in grösserer Quantität vorhandene Körper Diphenacylacetessigaether ist, dass demnach in demselben der Repräsentant einer neuen Klasse von Triketonsäuren vorliegt.

Hinsichtlich des andern Körpers konnte mit Sicherheit nur seine empirische Formel ermittelt werden. Die geringe Ausbeute an diesem Körper sowie dessen geringe Reactionsfähigkeit den verschiedensten Reagentien gegenüber, machte es ganz unmöglich, einen näheren Einblick in die Constitution zu erlangen und konnte ich hinsichtlich derselben nur Vermuthungen aufstellen. Soviel lässt sich jedoch mit Bestimmtheit sagen, dass derselbe nicht durch Zusammenwirkung von Bromacetophenon und Acetessigaether entsteht, sondern lediglich aus dem ersteren allein.

Phenacylaceton (Acetophenonaceton)

$C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$

ist das erste der von Paal aufgefundenen γ-Diketone. Bei näherer Untersuchung des Körpers hat sich nun gezeigt, dass so reaktionsfähig auch derselbe in mancher Hinsicht ist, andere Reactionen, welche sonst für Ketone und Diketone charakteristisch sind, nicht eintreten. Während die meisten Ketone mit Blausäure[1]) Additionsprodukte bilden, ist dies beim Phenacylaceton nicht der Fall. Ich habe dasselbe mit Blausäure in statu nascendi sowie mit wasserfreier Blausäure zusammengebracht, ohne dass eine Einwirkung konstatiert werden konnte. Auch die Fähigkeit

1) Nach gütiger Privatmittheilung des Herrn Dr. Paal verhält sich in dieser Hinsicht das Acetonylaceton analog dem Phenacylaceton.

vieler Ketone mit Acetessigaether und Malonsäureaether Condensationsprodukte zu liefern, fehlt dem Doppelketon. Dasselbe wurde mit Malonsäureaether und Acetessigaether bei Gegenwart gasförmiger Salzsäure als auch Chlorzink in der Wärme und in der Kälte kürzere und längere Zeit behandelt, ohne dass es gelang, aus dem dickflüssigen Gemisch direkt oder bei nachfolgender Verseifung eine gut charakterisirte Substanz zu isoliren. Dagegen wurde stets die Gegenwart von Phenylmethylfurfuran nachgewiesen, dessen Auftreten durch die Anwesenheit der erwähnten wasserentziehenden Mittel bewirkt worden. Nur bei einem einzigen Versuche, als das Keton mit Acetessigaether und Chlorzink längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt worden, wurde nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali eine krystallinische Substanz beobachtet, die in so geringer Menge und derart verunreinigt auftrat, dass an eine nähere Untersuchung derselben nicht zu denken war.

Wie schon Paal bemerkt, wird das Phenacylaceton bei Reduktion in alkalischer Lösung verharzt. Trotzdem wurde der Versuch unternommen, dasselbe mit einem der energischsten Reduktionsmittel, mit metallischem Natrium in Alkohol zu reduciren und auf diese Weise zu einem Reduktionsprodukt zu gelangen. Die Lösung färbt sich während der Reduktion mehr und mehr roth und als ausschliessliches Endprodukt resultirt eine harzige Masse.

Diese negativen Erfahrungen sprechen dafür, dass möglicherweise das Acetophenonaceton auch in seiner tautomeren Form als ungesättigter Glycol oder als Ketonalkohol existiren kann, welche Ansicht auch durch die Thatsache unterstützt wird, dass nur ein Monoxim[1]) und nur ein Monohydrazon dargestellt werden konnten.

1) Ber. XVI, 2868.

Dehydrophenacylaceton (Dehydroacetophenonaceton).

Dieser Körper entsteht als ein in sehr geringer Menge auftretendes Nebenprodukt bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenacylaceton neben dem Hauptprodukt Phenylmethylfurfuran. Die beiden Körper können durch ihre verschiedene Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff und ihre verschiedene Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen von einander getrennt werden.

Es ist mir gelungen, eine sehr bequeme und befriedigende Ausbeute liefernde Darstellungsweise dieses Körpers aufzufinden.

Versetzt man das Doppelketon unter Kühlung mit etwas mehr als dem gleichen Volumen conc. Jodwasserstoff, so erstarrt die Mischung nach kurzer Zeit zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Durch Absaugen trennt man die Krystalle möglichst von der Mutterlauge, welche etwas Phenylmethylfurfuran enthält, und krystallisirt sie aus Schwefelkohlenstoff und Ligroin und hierauf nochmals aus verdünntem Alkohol um. Aus letzterem Lösungsmittel wurde der Körper in grossen weissen Nadeln, bei 82° schmelzend, erhalten, die sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösen und nur von Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol etwas schwerer aufgenommen werden.

Höchst auffallend ist die Eigenschaft des Körpers, sich in conc. Salzsäure zu lösen und auf Zusatz von Wasser unverändert wieder auszufallen. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zur erwärmten Lösung des Körpers in Salzsäure gelingt es, denselben in langen weissen Nadeln zu erhalten.

Eine Lösung des Körpers in Schwefelkohlenstoff addirt nur wenig Brom. Schon nach kurzer Zeit bemerkt man das Auftreten von Bromwasserstoff.

Ein Versuch das Dehydrophenacylaceton mit Phosphor und Jodwasserstoff zu reduciren, lieferte nur eine sehr geringe Menge eines Kohlenwasserstoffs, der nach seinen Eigenschaften als identisch mit dem von Paal als Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure erhaltenen angesehen werden muss.

Erhitzt man das Keton mit alkoholischem Ammoniak, so entsteht nur wenig einer krystallisirten Substanz, während das Hauptprodukt eine harzige Masse darstellt.

Mit Phosphorpentachlorid und -Oxychlorid liefert es schon in der Kälte eine schön blaue Farbenreaktion, die beim Erwärmen in violett und zuletzt in braun übergeht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eis behandelt, wobei sich zeigte, dass totale Verharzung eingetreten war.

Analyse:

0,243 gr Subst. gaben 0,138 gr Wasser und 0,745 gr. Kohlensäure.

Ber. für $C_{11}H_{10}O$:	Gefunden:
83,5% C.	83,61
6,3% H	6,3.

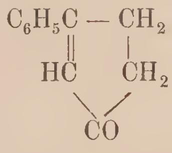
Als auffallend muss das verschiedene Verhalten der conc. Salzsäure und Jodwasserstoffsäure[1]) gegen das Doppelketon hervorgehoben werden. Während erstere Säure, wie schon Paal gezeigt hat, ausschliesslich das Furfuranderivat liefert, erzeugt letztere überwiegend das Keton. Für letzteres hatte Paal[2]) drei Formeln aufgestellt:

1) Ich habe auch das Verhalten des Phenacylacetessigaethers gegen conc. Jodwasserstoffsäure untersucht. Bei diesem Körper wirkt dieselbe wie Salzsäure, d. h. sie führt den Ester in Phenylmethylfurfurancarbonsäureaether über, was durch Verseifung und Isolirung der Säure nachgewiesen wurde.

2) Ber. XVII, 2756.

$$C_6H_5C \vdots C\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3$$
$$C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,C \vdots C\,.\,CH_3$$
$$C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,C \vdots CH_3$$

wonach dasselbe als ein Keton der Acetylen-Reihe aufzufassen ist. Mit dieser Annahme stehen jedoch meine Erfahrungen nicht ganz im Einklang. Nach denselben spricht dagegen das geringe Absorptionsvermögen gegen Brom, ferner der Umstand, dass es nicht gelungen ist, den Körper mit Hülfe von Ammoniak in das Phenylmethylpyrrol überzuführen und vor Allem seine unerwartet hartnäckige Beständigkeit gegen heisse conc. Salzsäure, welche dasselbe, wie auch seinerzeit Paal[1]) vermuthet, in Phenylmethylfurfuran hätte überführen müssen. Damit geht auch die Analogie verloren zwischen dem Keton und der Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure, welche ja von Mineralsäuren sehr leicht in die entsprechende Furfurancarbonsäure umgelagert wird. Nach diesen Erfahrungen wäre es wohl möglich, dass dem Keton die Constitution zukommt, welche Fittig dem Phenylmethylfurfuran zuschreibt, dass es nämlich Phenylketopenten ist:



Dehydrophenacylacetonoxym.

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,.\,C \vdots C\,.\,CH_2\,.\,C\,.\,CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \,\ddot{}\, \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad N\,.\,(OH) \end{array}$$

Zur Darstellung desselben wird das Keton in wenig verdünntem Alkohol gelöst und hierzu ein Ueberschuss von Hydroxylamin (4 Mol.) nebst der berechneten Menge Na-

1) Ber. XVII, 2758.

triumcarbonat gegeben, hierauf am Rückflusskühler längere Zeit erwärmt und das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen gelassen.

Mit Wasser versetzt scheidet sich aus der eingeengten Flüssigkeit die neue Verbindung in Form weisser krystallinischer Flocken aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Ich erhielt so die neue Verbindung in Form weisser oder höchstens schwach gelblich gefärbter flacher Nadeln oder lang gestreckter Blättchen vom Sm.-P. 127°. Der Körper ist besonders in frisch gefälltem Zustand leicht löslich in wässrigem Alkali und Mineralsäuren.

Analyse:

I. 0,1743 gr Subst. gaben 0,1002 gr Wasser und 0,4894 gr Kohlenssäure.

II. 0,181 gr Subst. gaben 13,5 ccm Stickstoff bei 750 mm Barometerstand und 20° Temperatur.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{11}H_{11}NO$	I.	II.
76,3 % C	76,5	—
6,3 % H	6,3	—
8 % N		8,3.

Phenylmethylfurfuran.

Hinsichtlich dieses Körpers habe ich den Beobachtungen Paal's nur wenig hinzuzufügen.

Ich untersuchte das Verhalten des Furfurans beim Destilliren über erhitztem Zinkstaub. Bei mässiger Temperatur destillirt es, wie schon Paal gefunden, ganz unzersetzt, bei höherer Temperatur gelingt es nicht mehr, das Destillat zum Erstarren zu bringen.

Die Analyse der bei ungefähr 220—230° siedenden Flüssigkeit zeigte, dass hier eine theilweise Reduktion zum

Kohlenwasserstoff eingetreten ist, eine vollständige Ueberführung in denselben gelingt jedoch nicht.

Wie das Dehydrophenacylaceton zeigt auch das Furfuranderivat mit Phosphorpentachlorid und -oxychlorid erwärmt, eine schöne blaue Farbenreaktion, die allmählig in Roth übergeht. Die Flüssigkeit wurde mit Eiswasser verdünnt und das ausfallende harzige Produkt mit Wasserdampf destillirt. Hierbei ging eine äusserst geringe Menge des ursprünglichen Körpers in die Vorlage über, im Rückstand blieb eine dunkle harzige Masse.

Diese Beobachtungen sprechen gerade auch nicht dafür, dass in diesem Körper, wie Fittig es annimmt, das Phenylketopenten vorliegt, da ja die Ketone meistens in durchaus glatter Weise mit den Chloriden des Phosphors reagiren.

Tetrahydrophenylmethylfurfuran.

Von besonderer Wichtigkeit erschien es, dasselbe eingehender zu untersuchen als mit dem Nachweis, dass in dem Körper keine Hydroxyl-Gruppe enthalten ist, zugleich die Unrichtigkeit der Fittig'schen Phenylketopentenformel erwiesen war.

Tetrahydrophenylmethylfurfuran wurde nach dem von Paal angegebenen Verfahren dargestellt und zur vollständigen Reinigung über Natrium destillirt. Es zeigte sich, dass hierbei eine geringe Wasserstoffentwicklung stattfindet, die offenbar dahin deutet, dass der Körper Alkohol und Wasser hartnäckig zurückhält. Um mich von der Reinheit der Verbindung zu überzeugen, machte ich nachfolgende Verbrennung:

0,1137 gr Subst. gaben 0,0943 gr Wasser und 0,3409 gr Kohlensäure.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O$:	Gefunden:
81,48 % C	81,46
8,64 % H	9,2.

Ich liess zuerst ein Gemisch von Phosphorpentachlorid und -Oxychlorid auf das Reduktionsprodukt bei gelinder Wärme einwirken. Die dunkelbraune Reaktionsflüssigkeit wurde mit Eis zersetzt, wobei sich eine halbfeste Masse ausscheidet. Dieselbe wurde in Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben der Rückstand im Wasserdampfstrom destillirt. Es ging nur eine minimale Menge eines farblosen Oeles über, das sich als chlorfrei erwies. Ob dasselbe aus der unveränderten Verbindung bestand, liess sich nicht ermitteln. Der Destillationsrückstand war Harz.

Nach diesem Versuche, welcher keine bestimmte Schlussfolgerungen gestattete, wurde der ursprüngliche Körper mit Acetylchlorid und Isobutyrylchlorid zusammengebracht. Hierbei tritt schwache Erwärmung und geringe Salzsäure-Entwicklung auf. Aber auch in diesem Fall gelingt es nicht, durch fractionirte Destillation einen Säureaether der Verbindung zu isoliren.

Es wurden nur unregelmässig siedende chlorhaltige Körper erhalten, aus denen sich kein wohlcharakterisirter Körper abscheiden liess.

Endlich wurde eine noch energischere Acetylirungsmethode in Anwendung gebracht, indem die Tetrahydrofurfuran-Verbindung mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsauren Natrium in einem Kölbchen am Steigerohr ein bis zwei Stunden gekocht wurde. Durch Zusatz von Wasser und verdünnter Soda-Lösung wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid zerstört, die ölige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und die Lösung nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers der fractionirten Destil-

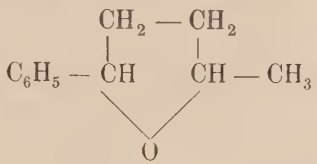
lation unterworfen. Hierbei ging die Hauptmenge bei 230—235° über und erwies sich nach Eigenschaft und Analyse als die unveränderte ursprüngliche Substanz.

Analyse:

0,1315 gr Subst. gaben 0,108 gr Wasser und 0,3916 gr Kohlensäure.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O$:	Gefunden:
81,48% C	81,02
8,6% H	9,1.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung deuten darauf hin, dass dem Tetrahydrophenylmethylfurfuran wirklich die von Paal angenommene Constitutionsformel zukommt:



Phenylacetylenacetessigsäure

wurde von Paal durch Einwirkung alkoholischen Kalis auf den Phenacylacetessigaether dargestellt. Ich habe die Säure auf ihr Verhalten gegen verschiedene chemische Reagentien geprüft. Destillirt man die Substanz über erhitztem Kalk, so tritt zum grossen Theil Verkohlung ein. Nur in geringer Menge destillirt ein gelblich gefärbtes Oel in die Vorlage über. Dasselbe besitzt einen an Acetophenon erinnernden Geruch, ohne dass es mir jedoch gelungen wäre, dieses Keton mit Hülfe von Phenylhydrazin zu isoliren. Der Körper scheint nicht einheitlich zu sein, er zeigt keine constanten Siedepunkte und zu einer Trennung in seine Bestandtheile reichte die vorhandene Substanz nicht aus.

Auch eine Destillation der Säure über erhitztem Zinkstaub wurde vorgenommen. Es empfiehlt sich dabei, nicht mehr als 2—3 gr auf einmal zu destilliren. Das Destillat bildet ein dunkel gefärbtes Oel, welches genau dieselben Eigenschaften zeigt wie dasjenige, das ich bei der Destillation des Phenylmethylfurfuran über glühendem Zinkstaub erhielt. (S. o.) Die Ausbeute ist in diesem Fall eine ziemlich gute. Man erhält ungefähr $^1/_3$ vom Gewicht der angewandten Säure. Bei der Destillation siedet es ungefähr zwischen 130—250°, die Menge der unter 200° siedenden Fraktion ist nicht sehr beträchtlich. Die Hauptmenge geht bei ungefähr 220—300° über. Es wurde sowohl der unter 200° siedende Antheil als auch die Fraktion 220—230° analysirt. Auffallenderweise zeigen beide Fraktionen ziemlich dieselbe procentische Zusammensetzung, die ausserdem sich gleich erwies derjenigen des durch Destillation von Phenylmethylfurfuran über Zinkstaub erhaltenen Körpers. Die Zahlen deuten darauf hin, dass in der Substanz ein untrennbares Gemenge von Tetrahydrophenylmethylfurfuran mit einem Kohlenwasserstoff vorliegt.

Analyse:

I. 0,1789 gr Subst. (Fraktion 120—200°) gaben 0,1421 gr Wasser und 0,5653 gr Kohlensäure.

II. 0,1601 gr Subst. (Fraktion 200—230°) gaben 0,1341 gr Wasser und 0,5116 gr Kohlensäure.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O$:	Gefunden:	
(Tetrahydrophenylmethylfurfuran)	I.	II.
81,48 % C	86,19	87,14
8,6 % H	8,82	9,3.

Die Säure lässt sich nicht nitriren, obwohl die Versuchsbedingungen mannigfach variirt wurden. Es entstanden jedesmal amorphe Produkte, die auf eine weitgehende Oxydation hindeuten.

Auch bei Einwirkung eines Gemisches von Phosphorpentachlorid und -oxychlorid auf die Ketonsäure, entstehen Körper, deren Isolirung ihrer grossen Unbeständigkeit und Neigung zur Verharzung wegen nicht gelang.

Als Aethylaether der Säure hat Paal einen Körper beschrieben und analysirt, den er nach der gewöhnlichen Methode der Esterificirung (Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf die absolute alkoholische Lösung der Säure) erhalten hatte.

Bei der leichten Umwandlungsfähigkeit der Säure in Phenylmethylfurfurancarbonsäure war es zweifelhaft, ob der erwähnte Aether in der That die von Paal angenommene Constitution besitze. Diese Frage musste sich durch Untersuchung der Verseifungsprodukte des Paal'schen Aethers entscheiden lassen.

Ich habe mir daher nochmals den Aether dargestellt und mit alkoholischem Kali verseift. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurden der wässrigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether harzige Beimengungen entzogen. Die alkalische Flüssigkeit schied auf Zusatz von Salzsäure krystallinische Flocken aus, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften der Phenylmethylfurfurancarbonsäure zeigen. Daraus geht mit Sicherheit hervor, dass auf diesem Wege Aether der Ketonsäure nicht darzustellen sind, dass vielmehr der von Paal beschriebene Aether identisch ist mit dem ebenfalls von ihm dargestellten Phenylmethylfurfurancarbonsäureaether.

Zur Umwandlung der Phenylacetylenacetessigsäure ist also die Anwesenheit von Wasser nicht nöthig, sie wird auch durch wasserfreie Säuren bewirkt.

Phenylmethylfurfurancarbonsäure.

Von dem Gedanken ausgehend, dass die Phenylmethylfurfurancarbonsäure, wenn ihr wirklich die von Fittig

zugeschriebene Constitution als Phenylketopentencarbonsäure zukäme, ihren Ketonsauerstoff bei Behandlung mit den Chloriden des Phosphors gegen Chlor austauschen müsse, habe ich folgende Versuche angestellt.

Die Säure wurde auf dem Wasserbad mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und einem geringen Zusatz von Phosphoroxychlorid einige Zeit erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt auf Eis gegossen und die bald darauf sich ausscheidende bräunlich gefärbte krystallinische Substanz auf ihr chemisches Verhalten geprüft.

Es zeigte sich hierbei, dass, wenn überhaupt eine gechlorte Verbindung entstanden war, dieselbe ausserordentlich zersetzlich sein müsse. Es gelang zwar durch Umkrystallisiren aus Ligroin oder Alkohol Körper zu erhalten, welche einen Chlor-Gehalt bis zu 16% ergaben, aber durch blosses wiederholtes Umkrystallisiren oder durch Auflösen in Sodalösung wurde die ursprüngliche Säure regenerirt. Um die Einwirkung des Wassers möglichst einzuschränken, habe ich bei den nächstfolgenden Versuchen erst die Reaktionsflüssigkeit mit viel Aether gemischt und diese dann durch Schütteln mit Eisstückchen von den überschüssigen Phosphorchloriden befreit. Die mit Chlorcalcium getrocknete aetherische Lösung wurde hierauf im Vacuum vom Lösungsmittel befreit.

Auf diese Weise gelang es bei zwei aufeinanderfolgenden Versuchen, zwei wohlcharakterisirte, aber ausserordentlich leicht zersetzliche Verbindungen zu isoliren, von denen die eine beim ersten Versuche erhalten bei 83° schmolz, sich aus Ligroin und Benzol in schönen, langen weissen Nadeln ausschied; beim zweiten Versuch wurde ein bei 216° schmelzender, ebenfalls in schön weissen Nadeln krystallisirender Körper gewonnen, der aber so gut als chlorfrei war.

Analyse:

I. 0,2182 gr Subst. gaben 0,1514 gr Chlorsilber.
(Sm.-P. 83°)

II. 0,2634 gr Subst. gaben 0,0069 gr Chlorsilber.
(Sm.-P. 216°.)

I.	II.
17,17% Cl.	0,67% Cl.

Beide Körper in Sodalösung gebracht lösen sich rasch und auf Zusatz von Säure wurde wieder das Ausgangsprodukt erhalten. Sowohl der bei 83° sls auch der bei 216° schmelzende Körper erwies sich als stark Phosphorhaltig. Die Substanzen müssen daher als aetherartige Verbindungen der Phosphorchloride aufgefasst werden und lässt sich ihre Entstehung nur so deuten, dass die Carboxyl-Gruppe der Säure unter Abspaltung eines Mol. Salzsäure sich mit dem Phosphoroxychlorid oder dem -pentachlorid verbunden hat. War dann die Zersetzung des betreffenden Chlorphosphoraethers durch das Behandeln mit Eis nicht allzuweit vorgeschritten, so blieben noch ein oder mehrere Chloratome in der Verbindung enthalten, wie dies an dem bei Versuch I erhaltenen Körper der Fall ist, während in der aus Versuch II resultirenden Substanz sämmtliche Chloratome durch Hydroxylgruppen substituirt sind und dieselbe demnach als anhydridartige Verbindung des Furfuranderivats mit Phosphorsäure aufzufassen ist.

Um vielleicht durch Einwirkung der Phosphorchloride bei höherer Temperatur zu phosphorfreien, gechlorten Produkten zu kommen, erhitzte ich das Gemisch im Einschmelzrohr bei 120°. Hierbei war aber totale Verkohlung eingetreten.

Ueberblickt man diese Ergebnisse, so kommt man auch für die Phenylmethylfurfurancarbonsäure zum Schluss, dass in ihr kein Ketonsauerstoff, wie dies Fittig annimmt, enthalten sein kann, während die Verkohlung der Substanz bei höherer Temperatur durchaus im Einklang steht mit

dem Verhalten der Furfuranderivate gegen conc. Säuren, die von denselben ja bekanntlich leicht verharzt werden.

Diphenacylacetessigaether.

Wird der Phenacylacetessigaether mit verdünnter wässriger Kalilauge in der Kälte verseift, so ist nach 24stündigem Stehen alles bis auf einen geringen Rückstand in Lösung gegangen. Die Menge desselben ist gewöhnlich nicht beträchtlich. Löst man den Rückstand in heissem Alkohol, so setzen sich beim Verdunsten des Lösungsmittels öldurchtränkte Krystalle ab, die sich durch Waschen mit kaltem Alkohol von diesem Oel befreien lassen. Nachdem sich eine grössere Menge dieser Rückstände angesammelt hatte, ging ich an die Untersuchung der daraus isolirbaren Krystalle.

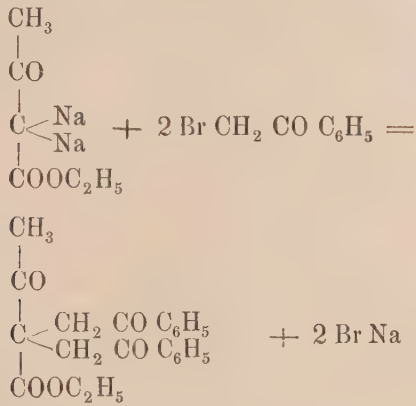
Es zeigte sich bald, dass dieselben nicht einheitlicher Natur waren, sondern ein Gemisch zweier Körper darstellten.

Die Trennung derselben bewerkstelligte ich auf folgendem Wege:

Die Krystalle wurden in einem grossen Ueberschuss abs. Alkohols gelöst und die Lösung der Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Im Lauf einiger Tage hatten sich grosse, wohlausgebildete dicke Prismen neben feinen weissen glänzenden Blättchen oder Nadeln abgeschieden. Die Krystalle wurden abfiltrirt und die Mutterlauge der weiteren Verdunstung überlassen. Die Trennung der beiden Substanzen gelang leicht auf mechanischem Wege. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurden beide Körper in reinem Zustande erhalten.

Die chemische Untersuchung des in grossen Krystallen erhaltenen Körpers, der als Hauptprodukt anzusehen ist, ergab, dass derselbe ein Triketonsäureester und zwar Diphenacylacetessigaether ist. Derselbe verdankt seine

Entstehung offenbar der Umlagerung in freien Acetessigaether und in die Dinatriumverbindung, auf welch letztere zwei Mol. Bromacetophenon eingewirkt haben. Es ist dies ein Vorgang, wie er schon bei dem Acetessigaether und Malonsäureaether beobachtet worden ist.



Die neue Verbindung schmilzt bei 82—83°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und kaltem Alkohol, sehr leicht löslich dagegen in allen andern gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Analyse:

I. 0,395 gr Subst. gaben 0,2323 gr Wasser und 1,0421 gr Kohlensäure.

II. 0,514 gr Subst. gaben 0,2905 gr Wasser und 1,358 gr Kohlensäure.

Berechnet für $C_{22}H_{22}O_5$:	Gefunden:	
	I	II
72,1 % C	71,9	72
6 % H	6,5	6,2.

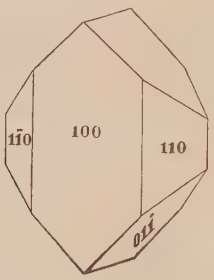
Herr Prof. Oebbecke hatte die Güte, die grossen, gut ausgebildeten Krystalle im hiesigen mineralogischen Institut messen zu lassen und theilt hierüber folgendes mit:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$a : b : c = 1{,}6766 : 1 : 1{,}1152 \quad \beta = 86^0\,18'$

Die Krystalle, welche aus Ligroin und Chloroform erhalten wurden, sind dicktafelförmig durch Vorwalten des Orthopinakoids und lassen folgende Combination erkennen:

$\infty \breve{P} \infty$ (100). $\breve{R} \infty$ (011). ∞ P (110)



Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle zeigen dieselbe Combination, aber einen andern Habitus, da $\infty \breve{P} \infty$ (100) zurücktritt, wodurch die Individuen langprismatisch in der Richtung der Hauptaxe erscheinen.

Es wurde gemessen und berechnet:

	beobachtet	berechnet
$110 : 100 =$	*59° 8′	— —
$011 : 100 =$	*87° 32′	— —
$011 : 0\bar{1}1 =$	*96° 6′	— —
$011 : 110 =$	48° 51′	48° 40′
$011 : \bar{1}10 =$	51° 46′	51° 58′

Ein Austritt der optischen Axen wurde nicht beobachtet.

Hydrazon des Diphenacylacetessigaethers.

Phenylhydrazin wirkt auf den Ester in der Art ein, dass zwei Phenylhydrazinreste unter Abspaltung von zwei Mol. Wasser eintreten, wie dies durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_{22}H_{22}O_5 + 2\,C_6H_5NHNH_2 = C_{34}H_{34}N_4O_3 + 2H_2O.$$

Zur Darstellung der Verbindung wurde der Ester mit überschüssigem Phenylhydrazin ungefähr $^1/_2$ Stunde am Wasserbade erwärmt, hierauf Eisessig bis zur Lösung des Reaktionsproduktes zugegeben und vorsichtig mit Wasser verdünnt. Hierauf scheidet sich das Hydrazon in Form gelblicher krystallinischer Flocken aus, die abfiltrirt und im Vacuum getrocknet wurden. Die Substanz ist ziemlich leicht zersetzlicher Natur, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, aus denen sie sich aber nicht umkrystallisiren liess. Stets schied sich die Substanz als gummiartige Masse ab. Ich musste mich daher mit der Analyse des direkt ausgefällten Körpers begnügen.

Die Ergebnisse derselben weisen aber mit Sicherheit darauf hin, dass dem Körper die angenommene Formel zukommt.

Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 88—92°.

Analyse:

I. 0,1752 gr Subst. gaben 0,095 gr Wasser und 0,483 gr Kohlensäure.

II. 0,1963 gr Subst. gaben 0,1067 gr Wasser und 0,5371 gr Kohlensäure.

III. 0,2 gr Subst. gaben 19 ccm Stickstoff bei 748,5 mm Bar. und 17° T.

IV. 0,2011 gr Subst. gaben 19,5 ccm Stickstoff bei 740 mm Bar. und 21° T.

Berechnet für	Gefunden:			
$C_{34}H_{34}N_4O_3$:	I.	II.	III.	IV.
74,7% C	75,1	74,6	—	—
6,2% H	5,9	6,03	—	—
10,2% N	—	—	10,7	10,8

Einwirkung von Hydroxylamin auf den Diphenacylacetessigaether.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt der neue Ester zu Hydroxylamin. Durch eine Reihe von Versuchen und durch

die Analyse der Substanz hat sich ergeben, dass successive ein, zwei oder drei Oximgruppen in das Molekül des neuen Esters eingeführt werden können.

Die so entstehenden Oxime sind sich in ihren Eigenschaften derart ähnlich, dass sie nur durch die Analyse zu unterscheiden sind. Zur Darstellung der Körper wurde die verdünnte alkoholische Lösung des Esters mit einem mehr oder minder grossen Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat auf dem Wasserbad erwärmt. Je nach der Concentration und der Dauer der Erwärmung wurden die verschiedenen Oxime erhalten.

Ihre Schmelzpunkte liegen zwischen 62°—68°. Sie sind in Alkohol und Aether leicht löslich, ebenso in wässrigen ätzenden Alkalien und conc. Mineralsäuren. Man erhält sie in Form weisser Flocken, die nicht in den krystallisirten Zustand überzuführen waren. Die unten angeführten Analysen beziehen sich auf Körper verschiedener Darstellung. Am leichtesten scheint sich das Monoxim zu bilden, während das Dioxim bei Anwendung eines Ueberschusses von Hydroxylamin oder durch längeres Erwärmen entsteht. Eine Verbindung, welche annähernd die Zusammensetzung[1]) des Trioxims besass, erhielt ich nur einmal als die mit reichlichem Ueberschuss von Hydroxylamin versetzte Flüssigkeit sechs Stunden erwärmt wurde.

Analyse:

I. 0,2623 gr Subst. gaben 0,1326 gr Wasser und 0,6601 gr Kohlensäure.

II. 0,2012 gr Subst. gaben 12 ccm Stickstoff bei 731 mm Bar. und 18° Temp.

III. 0,246 gr Subst. gaben 7,5 ccm Stickstoff bei 736 mm Bar. und 19° Temp.

1) Bei einem weiteren Versuch wurde ein gelb-grünliches Produkt erhalten von Sm.-P. 67—68°.

Berechnet für $C_{22}H_{23}O_5N$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	69,2	68,6 pCt.	—	—
H	6,03	5,6	—	—
N	3,6	—	3,3	3,6

0,187 gr Substanz gaben 6,2 ccm Stickstoff bei 733,5 mm Bar. und 18° Temp.

Berechnet für $C_{22}H_{24}O_5N_2$:		Gefunden:
N	7,07	6,62 pCt.

I. 0,254 gr Subst. gaben 21 ccm Stickstoff bei 732 mm Bar. und 18° Temp.

II. 0,1284 gr Subst. gaben 12 ccm Stickstoff bei 745 mm Bar. und 20° Temp.

Berechnet für $C_{22}H_{25}O_5N_3$:		Gefunden: I.	II.
N	10,2	9,19	10,8 pCt.

Diphenacylessigsäure.

Der Diphenacylacetessigester erweist sich gegen selbst conc. wässriges Alkali sehr beständig und wird erst bei längerem Erhitzen in amorphe Zersetzungsprodukte übergeführt. Dagegen gelingt es durch vorsichtiges Behandeln mit alkoholischem Kali ein wohlcharakterisirtes Verseifungsprodukt zu isoliren.

Man trägt zu diesem Zweck den feingepulverten Ester in überschüssiges conc. alkoholisches Kali (1 Th. Kali, 6 Th. Alkohol) ein und lässt die Mischung einige Zeit in der Kälte stehen. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, von einer geringen Beimengung der sich ausscheidenden harzigen Produkte abfiltrirt und die Lösung vorsichtig angesäuert. Es tritt zuerst eine milchige Trübung ein, nach kurzer Zeit scheidet sich eine krystallinisch erstarrte Masse ab, die

nach dem Trocknen aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt wurde.

Es waren so schöne zu Büschel vereinigte, seideglänzende Nadeln vom Sm.-P. 130—132° erhältlich, die wie die nähere Untersuchung ergab, nichts anderes als die von Paal[1]) und Kues entdeckte Diphenacylessigsäure $(C_6H_5COCH_2)_2CHCOOH$ darstellen.

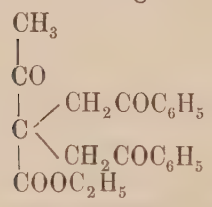
Analyse:

I. 0,156 gr Subst. gaben 0,083 gr Wasser und 0,417 gr Kohlensäure.

II. 0,2332 gr Subst. gaben 0,124 gr Wasser und 0,6241 gr Kohlensäure.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4$:	Gefunden: I.	II.
72,97 % C	72,8	72,9
5,4 % H	5,9	5,8.

Der Prozess der Verseifung des Esters vollzieht sich also nach folgender Gleichung:



$+ 2KOH =$

$(C_6H_5COCH_2)_2\,CHCOOK + CH_3COOK + C_2H_5OH.$

Behufs Identificirung wurde die Säure in das Hydrazon und in die Diphenylpyridincarbonsäure umgewandelt.

Ersteres erhielt ich durch starkes Kochen der Säure mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung. Nach dem Erkalten wurde der Körper mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Hydrazon zeigte genau den von Paal und Kues angegebenen Schmelzpunkt 164—166°.

1) Ber. XIX, 3144.

Die $\alpha\alpha$-Dipenylpyridin-γ-carbonsäure,

welche zuerst von Paal[1]) und Strasser dargestellt worden, wurde erhalten durch halbstündiges Erhitzen der Säure mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr bei 120—130°. Zur Isolirung wurde das von Paal und Strasser angegebene Verfahren eingeschlagen. Auf die als Nebenprodukt entstehende $\alpha\alpha$-Diphenylpiperidincarbonsäure wurde, da nur eine geringe Menge Substanz in Anwendung kam, nicht gefahndet. Das Pyridinderivat zeigte den Sm.—P. 271° und erwies sich auch in allen übrigen Eigenschaften übereinstimmend mit den von Paal und Strasser gemachten Angaben.

Analyse:

0.183 gr Subst. gaben 0,0805 gr Wasser und 0,525 gr Kohlensäure.

Berechnet für $C_{18}H_{13}NO_2$	Gefunden:
78,75 % C	78,24
4,72 % H	4,88

An dieser Stelle soll auch noch eines Versuches gedacht werden, welcher auf Grund folgender Ueberlegung angestellt wurde.

Bekanntlich haben Paal und Strasser gezeigt (loc. cit.), dass durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf δ-Diketone (Diphenacylmalonsäure und Diphenacylessigsäure) je nach den Versuchsbedingungen Pyridin-, Dehydropyridin- und Piperidinderivate entstehen. Es schien nicht unmöglich, dass auch der Diphenacylacetessigaether, in dem ja gleichfalls die δ-Diketongruppe enthalten ist, einer ähnlichen Umbildung fähig sei. Hierbei konnte im ersten Stadium ein $\alpha\alpha$-Diphenyl-γ-acetyldihydropyridin-γ-carbonsäureaether entstehen. Diese Verbindung ist, wie

1) Ber. XX, 2756.

sich dies voraussehen lässt, nicht allzu beständig und wird vermuthlich unter dem Einfluss von alkoholischem Ammoniak leicht die Acetylgruppe abspalten.

Ich erhitzte zu dem Zwecke den Ester mit alkohol. Ammoniak ungefähr eine Stunde im Einschmelzrohr bei 100—130°. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser aufgenommen, das Ammoniak durch Erwärmen verjagt und der Rückstand in conc. Salzsäure gegeben. Hierbei löste sich alles bis auf eine geringe Menge Harz. Verdünnte man weiter mit Wasser, so trat theilweise Dissociation ein, indem sich ein basisches Harz, das nicht zum Krystallisiren zu bringen war, ausscheidet. Dasselbe wurde abfiltrirt und das saure Filtrat mit Natriumcarbonat übersättigt. Dabei schied sich eine Base in weissen krystallinischen Flocken ab, die aus Alkohol oder aus Essigaether und Ligroin umkrystallisirt werden konnten. Der Körper wurde so in rhomboëderähnlichen Krystallen erhalten.

Es zeigte sich bald, dass dieser Körper, der leider nur in sehr geringer Ausbeute erhalten war, noch nicht einheitlicher Natur sei. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol schieden sich zuerst bei 190—192° schmelzende Krystalle ab, während aus der Mutterlauge Krystalle vom Schmelzpunkt 136° erhalten wurden.

Beide Körper sind, wie aus ihrer Darstellung hervorgeht, starke Basen. Die Menge der so erhaltenen Substanzen war zu gering, um auch nur eine Analyse machen zu können. Ich musste mich daher darauf beschränken, zu constatiren, dass in ihnen noch die Carboxaethyl-Gruppe enthalten sei, was ich durch Verseifung mit alkoh. Kali und Neutralisation der mit Wasser verdünnten Lösung mittelst Essigsäure bewerkstelligte.

Hiebei schieden sich basische Säuren ab, die sich im geringsten Ueberschuss von Alkali oder Säure lösten. Die Verbindungen liessen sich aus Benzol und Ligroin in Form kleiner krystallinischer Körper erhalten. Es

scheint mir zweifellos, dass in denselben Hydropyridinderivate vorliegen.

Der schon erwähnten schlechten Ausbeute wegen und da ausserdem das nur langwierig und mühsam darzustellende Ausgangsmaterial zu Ende ging, musste ich auf jede weitere Untersuchung verzichten.

Bromhaltige Substanz, die neben dem Diphenacylacetessigaether isolirt wurde.

Dieselbe krystallisirt mit dem Diphenacylacetessigaether aus Alkohol gleichzeitig aus und kann von demselben mechanisch getrennt werden. Nach nochmaligem Umkrystallisiren wurden weisse seideglänzende, fettig sich anfühlende Nadeln oder Blättchen vom Sm.-P. 153° erhalten, die in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich sind, mit Ausnahme von Ligroin und kaltem Alkohol.

Analyse:

I. 0,2185 gr Subst. gaben 0,0975 gr Wasser und 0,5031 gr Kohlensäure.
II. 0,2331 gr Subst. gaben 0,1455 gr Bromsilber.
III. 0,246 gr Subst. gaben 0,1506 gr Bromsilber.
IV. 0,2504 gr Subst. gaben 0,1551 gr Bromsilber.

Berechnet für		Gefunden:		
$C_{16}H_{13}BrO$:	I.	II	III	IV
63,78 % C	62,79	—	—	—
4,32 % H	4,96	—	—	—
26,57 % Br	—	26,56	26,03	26,35.

Es gelang nicht, in der üblichen Weise in der Verbindung ketonartig gebundenen Sauerstoff nachzuweissen. Ueberhaupt zeigte sich dieselbe gegen viele Reagentien ziemlich beständig. Die Annahme liegt daher nahe, dass

der Sauerstoff in ätherartiger Bindung im Molekül enthalten ist.

Durch Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung konnte das Brom eliminirt werden. Die Brom-freie Verbindung ist ein farbloser dicker Syrup, der äusserst schwer verbrennlich ist. Die Analyse ergab demnach auch nur Zahlen, die annähernd mit der Formel $C_{16}H_{14}O$ übereinstimmen.

Berechnet:	Gefunden:
86,48 % C	84,6 % C
6,31 % H	6,3 % H.

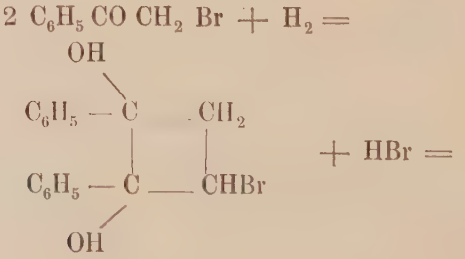
Aus der Analyse der Brom-haltigen Verbindung ergiebt sich die empirische Zusammedsetzung $C_{16}H_{13}BrO$. Sie muss demnach aus zwei Molekülen Bromacetophenon entstanden sein. Für das Zustandekommen derselben scheint mir am plausibelsten folgende Erklärung:

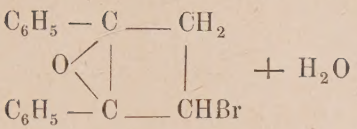
Bei der Einwirkung des Bromacetophenon auf den Natracetessigaether vollzieht sich nebenherlaufend ein schwacher Reductionsprozess, durch welchen intermediär unter Zusammentritt zweier Moleküle Bromacetophenon Pinakon-Bildung eintritt. Durch Bromwasserstoff- und Wasser-Abspaltung entsteht aus dem Pinakon-artigen Zwischenprodukt ein ringförmig geschlossenes Pinakolin.

Die Ringschliessung selber kann entweder zur Bildung eines Tetramethylen- oder Inden-derivats führen.

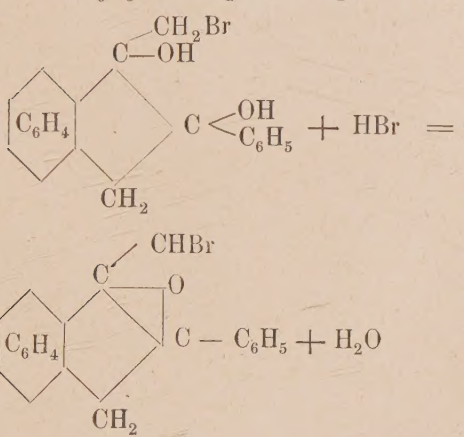
Folgende zwei Gleichungen veranschaulichen den Vorgang:

I.





II.



Dass aromatische Ketone leicht in Pinakonderivate übergehen, ist von Thörner, Zincke, Zagumenny und Paal gezeigt worden. Die leichte Entstehung von Indenderivaten hat Roser[1]) nachgewiesen.

Die Formel II scheint mir weniger wahrscheinlich, weil in einem Körper dieser Constitution das Bromatom reaktionsfähiger sein müsste, als ich an demselben beobachtet habe.

1) Ann. 247, 129.